



#5

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Tomoko ISHIKAWA, et al.

GAU: Not Assigned

SERIAL NO: 09/737,579

EXAMINER: Not Assigned

FILED: December 18, 2000

FOR: TONER FOR THE DEVELOPMENT OF ELECTROSTATIC IMAGE AND THE PRODUCTION PROCESS THEREOF

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	11-356833	DECEMBER/16/1999
JAPAN	2000-182606	JUNE/19/2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - ☐ are submitted herewith
 - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon
Registration No. 24,618

J. Derek Mason, Ph. D.
Registration No. 35,270



22850



A 0065

本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年12月16日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第356833号

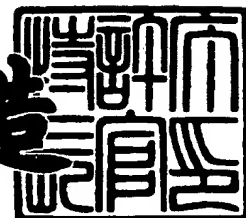
出 願 人
Applicant(s):

三菱化学株式会社

2000年 8月18日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3066496

【書類名】 特許願

【整理番号】 J04582

【提出日】 平成11年12月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内

【氏名】 小泉 勝男

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内

【氏名】 安藤 修

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内

【氏名】 高橋 徳明

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100103997

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 暁司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035035

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 静電荷像現像用トナーにおいて、平均粒子径が $4 \sim 20 \mu\text{m}$ であるトナー（芯トナー）の表面に、ガラス転移点（ T_g ）が $30 \sim 65^\circ\text{C}$ で平均粒子径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の樹脂微粒子を被覆して固着又は融着させる第一段目の工程と、 T_g が $60 \sim 110^\circ\text{C}$ （但し、第一段目の樹脂微粒子の T_g より高い温度）で平均粒子径が $0.04 \sim 1 \mu\text{m}$ の樹脂微粒子を被覆して固着又は融着させる第二段目の工程を含む工程により得られる静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】 第一段目の樹脂微粒子が、ワックスを 2～50 重量部（ベース樹脂を 100 重量部とする）内包化した微粒子である請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】 第一段目の樹脂微粒子に内包化されるワックスが、パラフィン系、オレフィン系、天然もしくは合成の脂肪酸エステル系、脂肪酸アミド系、長鎖アルキルケトン樹脂系及びアルキル変成シリコン樹脂系からなる群から選ばれた 1 種又は 2 種以上の混合物であり、融点が $50 \sim 95^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項 2 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】 芯トナーの結着樹脂の T_g が $30 \sim 55^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】 第一段目の樹脂微粒子のベース樹脂が、スチレンとアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとの共重合樹脂、又は、スチレンとアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとアクリル酸もしくはメタクリル酸との三元もしくは多元共重合樹脂である請求項 1～4 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 6】 第二段目の樹脂微粒子のベース樹脂が、スチレンとアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとの共重合樹脂、又は、スチレンとアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとアクリル酸もしくはメタクリル酸との三元もしくは多元共重合樹脂である請求項 1～5 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真方式の複写機及びプリンターに用いられる静電荷像現像用トナーに関する。さらに詳しくは、低温定着性とオイルレス定着性を併せ持った静電荷像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来技術】

近年、電子写真複写機やプリンターは、製造コストやエネルギーコストを低減化するため、装置の小型化志向にあり、その一方向として、シリコンオイルタンクや塗布装置が不要となる、オイルレス定着性で且つ、より低温で定着できる静電荷像現像用トナーが望まれている。

このような要求に対して、トナー結着樹脂のT_g 或いは溶融温度を下げる試みがなされてきたが、トナー結着樹脂のT_g 或いは溶融温度を下げるとトナーの保存安定性（耐ブロッキング性）が悪くなり、とくに夏場には50℃にも及ぶ過酷な条件下に曝されることもしばしばあるため、場合によってはトナーの形状を保てず、ブロック状の着色樹脂になってしまうこともある。

【0003】

省エネルギーを主眼とした低温定着性静電荷現像用トナーは、概して保存安定性（耐ブロッキング性）に問題があり、この低温定着性と保存安定性（耐ブロッキング性）には裏腹な関係が成り立ち、トナー結着樹脂の物性によってこの目的を達成しようとする場合、低温定着性を付与すると保存安定性（耐ブロッキング性）が悪くなり、保存安定性（耐ブロッキング性）を付与すると低温定着性が悪化するという結果になって、これを回避するために多量の合成エステルワックスをトナー中に含有させる方法（特許公報第2949558号）や懸濁重合を利用して低T_g のコアに高T_g のシェルを形成させる方法（再公表特許W097/01131）等が提案されているが未だ満足できる性能は得られていない。

【0004】

また、オイルレス定着性の要求に対して、トナー結着樹脂の重合度を上げ粘弾

性を上げる試みや、トナー中に多量のワックスを含有させる試み（公開平 8 - 5 0 3 6 8 号）などがなされてきたが、前者では定着に要するエネルギーコストが大きく、また後者では、混練粉碎法ではワックス含有量が十分でないため乳化重合や懸濁重合で製造するが、多量のワックスを含有させるため、ワックスのコストが大きい欠点があった。

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来用いられていた低温定着性静電荷現像用トナーの欠点及び、オイルレス定着を目的とした静電荷現像用トナーの欠点を克服し、低コストで、低温定着性と保存安定性（耐ブロッキング性）を併せ持った、新規のオイルレス定着性の静電荷現像用トナーを提供することを目的とする。

【0 0 0 6】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、平均粒子径が $4 \sim 20 \mu\text{m}$ であるトナー（以下芯トナーと称す）の表面に、ガラス転移点（ T_g ）の異なる微粒子を二段階で被覆し、固着もしくは融着することにより T_g に勾配を持たせることにより低温定着性で保存安定性（耐ブロッキング性）が良く、且つオイルレス定着性の静電荷現像用トナーを製造することが出来ることを見出し、本発明に到達した。

【0 0 0 7】

すなわち、本発明の要旨は、静電荷現像用トナーにおいて、平均粒子径が $4 \sim 20 \mu\text{m}$ であるトナー（芯トナー）の表面に、ガラス転移点（ T_g ）が $30 \sim 65^\circ\text{C}$ で平均粒子径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の樹脂微粒子を被覆して固着又は融着させる第一段目の工程と、 T_g が $60 \sim 110^\circ\text{C}$ （但し、第一段目の樹脂微粒子の T_g より高い温度）で平均粒子径が $0.04 \sim 1 \mu\text{m}$ の樹脂微粒子を被覆して固着又は融着させる第二段目の工程を含む工程により得られる静電荷現像用トナーにある。

【0 0 0 8】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に使用されるトナー（芯トナー）は重合トナー、粉碎トナーのいずれでもよく特に限定されないが、低温定着性を目的とする場合には芯トナーのT_gが30～55℃の結着樹脂で構成されているものが好ましい。T_gが30℃よりも低いと芯トナーの製造がし難く、また保存安定性とのバランスが取り難くなり、また、T_gが55℃よりも高いと低温定着性が損なわれることがある。

【0009】

本発明に使用されるトナー（芯トナー）の組成は、通常用いられるトナーの組成のもので良く、結着樹脂と着色剤、荷電制御剤、ワックスなどを混練して粉碎したもの或いは凍結粉碎したものや、結着樹脂成分モノマーと着色剤、荷電制御剤、ワックスなどの混合物を懸濁重合したもの、或いは、結着樹脂成分モノマーを乳化重合したラテックスと着色剤、荷電制御剤、ワックスなどの混合物を凝集成長させ、任意粒子径に成形したもの、更に、結着樹脂成分モノマーとワックスエマルジョンを混合乳化させて重合した、ワックス内包化ラテックスと着色剤、荷電制御剤などの混合物を凝集成長させ、任意粒子径に成形したもの等が使用できる。

芯トナーの平均微粒子径は4～20 μm、好ましくは4～10 μmである。

【0010】

主成分である結着樹脂成分としては通常トナーに用いられる結着樹脂が使用でき、例えば、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、スチレン-アクリル酸エステル共重合体樹脂、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、エポキシ樹脂等が使用できる。

また、着色剤としては黒トナー用及びフルカラー用通常用いられる着色剤が使用でき、無機顔料又は有機顔料、有機染料のいずれでも良く、またはこれらの組み合わせでもよい。これらの具体的な例としては、カーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、クロムイエロー、フタロシアニンブルー、オイルレッド、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、ローダミン系染料、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン

系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系染顔料等が挙げられ、これら公知の任意の染顔料を単独あるいは混合して用いることができる。また、フルカラートナーの場合にはイエローはベンジジンイエロー、モノアゾ系、縮合アゾ系染顔料、マゼンタはキナクリドン、モノアゾ系染顔料、シアンはフタロシアニンブルーをそれぞれ用いるのが好ましい。着色剤の使用量は、通常、結着樹脂 1 0 0 重量部に対して 1 ~ 2 0 重量部となるように用いられる。

【 0 0 1 1 】

更に、荷電制御剤やワックスなども任意に使用できる。

荷電制御剤としては、公知の任意のものを単独ないしは併用して用いることができる。カラートナー適応性（帯電制御剤自体が無色ないしは淡色でトナーへの色調障害がないこと）を勘案すると、正荷電性としては 4 級アンモニウム塩化合物が、負荷電性としてはサリチル酸もしくはアルキルサリチル酸のクロム、亜鉛、アルミニウムなどとの金属塩、金属錯体や、ベンジル酸の金属塩、金属錯体、アミド化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物等が好ましい。その使用量はトナーに所望の帯電量により決定すればよいが、通常は結着樹脂 1 0 0 重量部に対し 0 . 0 1 ~ 1 0 重量部用い、更に好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 重量部用いる。

【 0 0 1 2 】

ワックスとしては公知のワックス類の任意のものを使用することができ、パラフィン系・オレフィン系・天然及び合成の脂肪酸エステル系・脂肪酸アミド系・長鎖アルキルケトン樹脂系及びアルキル変成シリコン樹脂系のうちの 1 種又は混合物などであるが、具体的には低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、共重合ポリエチレン、等のオレフィン系ワックス、天然及び合成の長鎖脂肪族基を有するエステル系ワックス、長鎖アルキル基を有するケトン、アルキル基を有するシリコン、高級脂肪酸又は高級脂肪酸アミド、等が例示され、その使用量は結着樹脂 1 0 0 重量部に対し 0 ~ 2 0 重量部を用い、好ましくは 0 ~ 1 0 重量部を用いるのがよい。

【 0 0 1 3 】

本発明に使用される、第一段目の樹脂微粒子のベースとなる樹脂の T g は、3 0 ~ 6 5 °C である。T g が 3 0 °C より低いとトナーの保存安定性が不安定になり

、T g が 6 5℃より高いものは、低温定着性とオイルレス定着性を付与するためのT gの勾配を与える上で、外殻樹脂とのバランス上好ましくない。

本発明に使用される、第二段目の樹脂微粒子のベースとなる樹脂のT gは、6 0～1 1 0℃で、かつ、第一段目のものよりT gの高いものである。外殻にT gの高い樹脂を固着もしくは融着させることにより、耐ブロッキング性が向上する。

【0 0 1 4】

第一段目又は第二段目の樹脂微粒子のベースとなる樹脂の種類は、例えば以下のものから適したT gのものを選んで使用される。ジアリルフタレート樹脂（P D A P）又はジアリルイソフタレート樹脂（P D A I P）及びジアリルフタレートとジアリルイソフタレートの共重合樹脂（C O P D A P）の1種又は混合物、及びこれらとアクリル酸エステルの共重合体樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、スチレンーアクリル酸エステル共重合体樹脂、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、エポキシ樹脂、スチレンーアクリル酸共重合体樹脂、スチレンーメタクリル酸共重合体樹脂、スチレンーアクリル酸エステルーアクリル酸三元共重合体樹脂、スチレンーアクリル酸エステルーメタクリル酸三元共重合体樹脂、メタクリル酸エステルーアクリル酸エステルーアクリル酸三元共重合体樹脂、メタクリル酸エステルーアクリル酸エステルーメタクリル酸三元共重合体樹脂等が使用でき、好ましくは、スチレンとアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとの共重合樹脂、又は、スチレンとアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとアクリル酸又はメタクリル酸との三元共重合樹脂。

【0 0 1 5】

第一段目の樹脂微粒子の粒子径は、芯トナーの粒子径により好適値が異なるが、平均粒子径が4～2 0 μ mである芯トナーに対しては0. 1～1 μ mが良い。また、第二段目の樹脂微粒子の粒子径は、芯トナーの粒子径により好適値が異なるが、平均粒子径が4～2 0 μ mである芯トナーに対しては0. 0 4～1 μ mが良い。

第一段目の樹脂微粒子の使用量は、芯トナーの粒子径と樹脂微粒子の粒子径の

バランスによるが、芯トナーの重量に対して 1 ～ 5 0 重量%程度が良く、2 ～ 3 0 重量%が好適であり、5 ～ 2 5 重量%が特に好適である。第一段目の樹脂微粒子の使用量が 1 重量%より少ないとオイルレス定着性が十分発揮できず、5 0 重量%より多いとオイルレス定着性付与効果は十分発揮されるが、ワックス使用量が多くなり、コスト低減効果が薄れるため好ましくない。

【0 0 1 6】

第二段目の樹脂微粒子の使用量は、芯トナーの粒子径と樹脂微粒子の粒子径のバランスによるが、芯トナーの重量に対して 1 ～ 5 0 重量%程度が良く、2 ～ 3 0 重量%が好適であり、5 ～ 2 5 重量%が特に好適である。第二段目の樹脂微粒子の使用量が 1 重量%より少ないと、保存安定性（耐ブロッキング性）が不十分になりやすく、5 0 重量%より多いと、オイルレス定着性付与効果が十分に発揮されなくなる傾向になるため好ましくない。

第一段目の樹脂微粒子はワックスを内包するものが好ましい。ワックスの量は、ベース樹脂 1 0 0 重量部に対し 2 ～ 5 0 重量部を用い、好ましくは 3 ～ 2 5 重量部を用いるのがよい。ワックスの量が 2 重量部より少ないとオイルレス定着性が十分発揮できず、5 0 重量%より多いとオイルレス定着性付与効果は十分発揮されるが、トナー強度が低下したり、保存安定性が不安定になったり、ワックス使用量が多くなってコスト低減効果が薄れる上に、ワックス内包化樹脂微粒子の製造がし難くなるため好ましくない。

第二段目の樹脂微粒子はワックスを内包してもしなくてもよいが、通常はワックスを含まないものが使用される。

【0 0 1 7】

樹脂微粒子に使用されるワックスは、芯トナーに使用されるワックスと同様なものが使用でき、例えば、パラフィン系・オレフィン系・天然及び合成の脂肪酸エステル系・脂肪酸アミド系・長鎖アルキルケトン樹脂系及びアルキル変成シリコン樹脂系のうちの 1 種又は混合物などであるが、具体的には低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、共重合ポリエチレン、等のオレフィン系ワックス、天然及び合成の長鎖脂肪族基を有するエステル系ワックス、長鎖アルキル基を有するケトン、アルキル基を有するシリコン、高級脂肪酸又は高級脂肪酸アミ

ド、等が上げられる。

【0018】

ワックス内包化樹脂微粒子の製造は、使用できるベース樹脂として例示したもの原料となる単量体とワックスを、必要ならば加熱して混合溶解し、乳化剤及び重合開始剤を添加して、常法により乳化重合して製造し、ワックス内包化樹脂微粒子ラテックスとする。

樹脂微粒子を被覆して固着又は融着させる方法としては、芯トナーの分散液に第一段目の樹脂微粒子分散液を添加し、極性が異なる場合には静電適付着で、同極性の場合には粒子間吸引力を利用して、必要に応じてPH調整或いは電導度調整をして付着させて被覆し、これを熱処理によって固着又は融着させる。その際、必要ならば再度PH調整或いは電導度調整をして、トナー粒子の凝集体の生成を防止する処方を取っても良い。

【0019】

【実施例】

以下に実施例により本発明を具体的に説明する。

以下の例で「部」とあるのは「重量部」を意味する。

(1) 芯トナーの製造

(1-A) 混練粉碎法トナー

スチレン／アクリル樹脂 100部

(積水化学(株)製、商品名MK-9472、MW3.4万、Tg30℃)

シアン顔料EP700 6部

パラフィンワックス 5部

帯電制御剤P-51 2部

とを2軸押し出し混練機PCM30(池貝鉄工所製)で混練し、粉碎分級して平均粒径8.4μmのトナー(A)を得た

【0020】

(1-B) 混練粉碎法トナー

スチレン／アクリル樹脂 100部

(積水化学(株)製、商品名MK-9407、MW3.4万、Tg50℃)

シアン顔料 E P 7 0 0 6 部

パラフィンワックス 5 部

帯電制御剤 P - 5 1 2 部

とを 2 軸押し出し混練機 P C M 3 0 (池貝鉄工所製) で混練し、粉碎分級して平均粒径 9. 1 μ m のトナー (B) を得た

【 0 0 2 1 】

(1 - C) 乳化重合凝集トナースラリー

スチレン / ブチルアクリレート / アクリル酸 = 5 9 / 3 9 / 2 の混合モノマーをドデシルベンゼンスルホン酸ソーダで乳化し、過酸化水素を開始剤として乳化重合したラテックス (MW 5. 4 万、樹脂 T g 4 0 $^{\circ}$ C、樹脂濃度 2 0 w t %)

5 0 0 部

シアン顔料 E P 7 0 0 分散物 (固形分濃度 3 5 w t %) 1 7 部

パラフィンワックス (L U V A X - 1 2 6 6 日本精蠟製) 乳化物 (固形分濃度 2 5 w t %) 2 0 部

M C N 1 3 N K 分散物 (固形分濃度 5 w t %) 1 2 部

とを混合攪拌しながら P H 3. 5 に調整した後、時々粒子径を測定しながら 1 $^{\circ}$ C / m i n. で昇温して 5. 5 μ m となったところで P H を 7 に調整して粒径成長を止め、更に 6 0 $^{\circ}$ C で 1 時間保持した後冷却し、凝集トナースラリー (固形分濃度 2 2. 3 %) (C) を得た。

【 0 0 2 2 】

(1 - D) 乳化重合凝集トナー

(C) で得た凝集トナースラリー (固形分濃度 2 2. 3 %) の一部を、濾過・洗浄・乾燥して凝集トナー (D) を得た。

(1 - E)

スチレン 6 0 部

ブチルアクリレート (2 エチルヘキシルアクリレート) 3 9. 6 部

ジビニルベンゼン 0. 4 部

カーボンブラック M A 1 0 0 S (三菱化学製) 4 部

パラフィンワックス (L U V A X - 1 2 6 6 日本精蠟製) 5 部

分散剤ディスパロン（楠本化成製）	1. 5 部
重合開始剤 V-65 [（2, 2' -アゾビス（2, 4 -ジメチルバレロニ トリル）和光純薬製]	5 部

を、常法により混合分散してモノマー混合物を調製する。別に、

磷酸三カルシウム	2 5 部
ポリアクリル酸ソーダ	0. 0 5 部
塩化カルシウム	2 0 0 部
脱塩水	3 0 0 部

の混合分散液を用意しておき、これにモノマー混合物を添加して懸濁液を調製し、常法により懸濁重合して、酸洗浄・濾過・水洗浄・乾燥をして MW 3. 3 万、樹脂 T g 4 0 °C、粒子径 6. 9 μ m の懸濁重合トナー（E）を得た。

【0 0 2 3】

（1 - F）懸濁重合トナー

モノマー混合物組成を、

スチレン	6 7 部
ブチルアクリレート（2 エチルヘキシルアクリレート）	3 2. 6 部
ジビニルベンゼン	0. 4 部
カーボンブラック MA 1 0 0 S（三菱化学製）	4 部
パラフィンワックス（LUVAX-1 2 6 6 日本精蠟製）	5 部
分散剤ディスパロン	1. 5 部

重合開始剤 V-65 [（2, 2' -アゾビス（2, 4 -ジメチルバレロニ トリル）和光純薬製]	5 部
---	-----

とした他は（1 - E）と同様に懸濁重合して、MW 3. 2 万、樹脂 T g 5 0 °C、粒子径 8. 2 μ m の懸濁重合トナー（F）を得た。

【0 0 2 4】

（2）第一段目の樹脂微粒子（ワックス内包化樹脂微粒子）の製造

（2 - G）パラフィンワックス内包化樹脂微粒子

スチレン／ブチルアクリレート／アクリル酸 = 7 5. 2 / 2 2. 8 / 2 の 混合モノマー	9 0 部
--	-------

にパラフィンワックス (LUVAX-1266 日本精蠟製) 10部
を均一溶解しておき、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダで乳化し、過酸化水素
を開始剤として乳化重合して、MW 7.4 万、樹脂 Tg 65℃、平均粒子径 0.
206 μm、樹脂濃度 20 wt % のパラフィンワックス内包化樹脂微粒子ラテッ
クス (G) を得た。

【0025】

(2-H) エステル系ワックス内包化樹脂微粒子

スチレン/ブチルアクリレート/アクリル酸 = 75.2/22.8/2 の
モノマー混合物 90部

にエステルワックス (ユニスター M2222SL 日本油脂製) 10部
を均一溶解しておき、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダで乳化し、過酸化水素
を開始剤として乳化重合して、MW 7.1 万、樹脂 Tg 65℃、平均粒子径 0.
254 μm、樹脂濃度 20 wt % のエステルワックス内包化樹脂微粒子ラテッ
クス (H) を得た。

【0026】

(2-I) エステル系ワックス内包化樹脂微粒子

スチレン/ブチルアクリレート/アクリル酸 = 72/26/2 のモノマー
混合物 90部

にエステルワックス (ユニスター M2222SL 日本油脂製) 10部
を均一溶解しておき、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダで乳化し、過酸化水素
を開始剤として乳化重合して、MW 6.9 万、樹脂 Tg 60℃、平均粒子径 0.
244 μm、樹脂濃度 20 wt % のエステルワックス内包化樹脂微粒子ラテッ
クス (I) を得た。

【0027】

(2-J) エステル系ワックス内包化樹脂微粒子

スチレン/ブチルアクリレート/アクリル酸 = 72/26/2 のモノマー
混合物 80部

にエステルワックス (ユニスター M2222SL 日本油脂製) 20部
を均一溶解しておき、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダで乳化し、過酸化水素

を開始剤として乳化重合して、MW 5.4 万、樹脂 T g 6 0 °C、平均粒子径 0.2 0 6 μ m、樹脂濃度 2 0 w t % のエステルワックス内包化樹脂微粒子ラテックス (J) を得た。

【0 0 2 8】

(3) 第二段目の樹脂微粒子

(3-K) 綜研化学製 ME-3 0 0

(ポリメチルメタクリレート樹脂微粒子エマルジョン、樹脂濃度 2 3. 6 w t %、T g 1 0 5 °C、MW 5 0 万、平均粒子径 0. 1 μ m)

(3-L) ダイソー社製 DAP-SPHD-E

(ジアリルフタレートとアクリル酸エステルの共重合体樹脂エマルジョン、樹脂濃度 4 0 w t %、樹脂 T g 9 0 °C、平均粒子径 0. 1 μ m)

(3-M) スチレン/アクリル系樹脂微粒子

スチレン/ブチルアクリレート/アクリル酸 = 7 5. 2 / 2 2. 8 / 2 のモノマー混合物を、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダで乳化し、過酸化水素を開始剤として乳化重合して、MW 7. 4 万、樹脂濃度 2 0 w t %、樹脂 T g 6 5 °C、平均粒子径 0. 0 7 8 μ m の樹脂微粒子ラテックス (M) を得た。 (3-N

) 綜研化学製 ME-5 0 1 5

(スチレン/メチルメタクリレート/アクリル酸の共重合体樹脂エマルジョン、MW 3 9. 6 万、樹脂濃度 2 5. 1 w t %、樹脂 T g 1 0 7 °C、平均粒子径 0. 1 3 μ m)

【0 0 2 9】

(3-O) 綜研化学製 SE-A

(スチレン/ブチルメタクリレート/アクリル酸の共重合体樹脂エマルジョン、MW 8. 8 万、樹脂濃度 2 0. 5 w t %、樹脂 T g 6 5 °C、平均粒子径 0. 1 1 μ m)

【0 0 3 0】

(4) 定着性測定方法

シャープ社製複写機 JX-8 2 0 0 用定着機 (定着ローラー Φ 3 5 mm) を用い、プロセススピード 1 2 0 mm / s e c、NIP 幅 4 mm で、シリコンオイル

を使用せずに温度を変えてテストした。

【0031】

(5) 耐ブロッキング性評価方法

平らな磁性板の上に、長さ50mmのハーフパイプ2枚を輪ゴムで止めて組み合わせた、内径30mmの円筒の内部に、55mm程度の高さに切りそろえた薬包紙を筒上に丸めてセットし、この中にトナー10gを量り取る。その際、トナーの上部が出来るだけ平らになるように慎重に注ぎ込む。次いで、底部が平らで且つ底部の直径27mmの、重さ20gの分銅を、トナーが飛び出さないように慎重に乗せ、50℃、50%RHの環境下に5時間放置し、室温まで冷却してから分銅・薬包紙・ハーフパイプを取り外して、円柱状の耐ブロッキング性評価サンプルを作成する。続いてこの円柱状のサンプルに錘に乗せ、円柱状のサンプルが破壊したときの錘の重量（g又はkg）により耐ブロッキング性の判定をする。

判定は、◎：0g～200g、○：200g＜～500g、△：500g＜～1kg、×：1kg＜～3kg、××：3kg＜～5kgの値とする。

【0032】

〔実施例1〕

＜第一段目反応＞

ワックス内包化樹脂微粒子ラテックス (G) 50部

脱塩水 600部

を反応容器に取り、室温で平羽根攪拌機で300回転で攪拌しながら、

トナー (A) 100部

を徐々に添加して均一分散した。次に、攪拌下PHを3.0に調製して、分散液に白濁がなくなるまで反応させた。続いて、反応温度を35℃に昇温して2時間反応を継続し、芯トナーに第一段目樹脂微粒子を固着させた後、室温まで冷却した。

【0033】

＜第二段目反応＞

続いて、綜研化学製ME-300 (K) エマルジョン、42部を添加して、

P H を 2 . 0 に調製して、分散液に白濁がなくなるまで反応させた。続いて、反応温度を 3 5 ° C に昇温して 2 時間反応し、更に反応温度を段階的に 6 5 ° C 迄昇温して 2 時間反応し、第二段目樹脂微粒子を固着させた後、室温まで冷却した。続いて、濾過・水洗・乾燥して二段階樹脂微粒子固着トナーを得た。

この樹脂微粒子固着トナーで、二成分系複写機（三田工業製 DC - 2 3 5 5 ）により未定着画像を形成させ、次いで定着機の温度を任意にコントロールできるように改造した、市販の複写機（シャープ社製 J X - 8 2 0 0 ）の定着機を用いて、オイルレス定着性の評価を実施したところ、1 1 5 ~ 1 5 5 ° C の温度範囲で定着していることが確認された。

【 0 0 3 4 】

〔実施例 2〕

＜第一段目反応＞

ワックス内包化樹脂微粒子ラテックス (H) 5 0 部

脱塩水 6 0 0 部

を反応容器に取り、室温で平羽根攪拌機で 3 0 0 回転で攪拌しながら、

トナー (B) 1 0 0 部

を徐々に添加して均一分散した。次に、攪拌下 P H を 3 . 0 に調製して、分散液に白濁がなくなるまで反応させた。続いて、反応温度を 5 0 ° C に昇温して 2 時間反応を継続し、芯トナーに第一段目樹脂微粒子を固着させた後、室温まで冷却した。

【 0 0 3 5 】

＜第二段目反応＞

続いて、乳化重合により製造したスチレン／アクリル系樹脂微粒子 (M) エマルジョン、3 0 部を添加して、P H を 2 . 0 に調製して、分散液に白濁がなくなるまで反応させた。続いて、反応温度を段階的に 5 0 ° C 迄昇温して 2 時間反応し、更に反応温度を段階的に 6 0 ° C 迄昇温して 2 時間反応して、第二段目樹脂微粒子を固着させた後、室温まで冷却した。続いて、濾過・水洗・乾燥して二段階樹脂微粒子固着トナーを得た。

この樹脂微粒子固着トナーで、二成分系複写機（三田工業製 DC - 2 3 5 5

）により未定着画像を形成させ、次いで定着機の温度を任意にコントロールできるように改造した、市販の複写機（シャープ社製 J X - 8 2 0 0 ）の定着機を用いて、オイルレス定着性の評価を実施したところ、1 3 0 ~ 1 6 5 ° C の温度範囲で定着していることが確認された。

【 0 0 3 6 】

〔実施例 3〕

ワックス内包化樹脂微粒子ラテックス (I) 5 0 部

脱塩水 6 0 0 部

を反応容器に取り、室温で平羽根攪拌機で 3 0 0 回転で攪拌しながら、

トナー (C) 1 0 0 部

を徐々に添加して均一分散した。次に、攪拌下 P H を 3 . 0 に調製して、分散液に白濁がなくなるまで反応させた。続いて、反応温度を 4 0 ° C に昇温して 2 時間反応を継続し、芯トナーに第一段目樹脂微粒子を固着させた後、室温まで冷却した。

【 0 0 3 7 】

＜第二段目反応＞

続いて、ダイソー社製 D A P - S P H D - E (L) エマルジョン、5 0 部を添加して、P H を 2 . 0 に調製して、分散液に白濁がなくなるまで反応させた。続いて、反応温度を段階的に 4 0 ° C 迄昇温して 2 時間反応し、更に反応温度を段階的に 6 0 ° C 迄昇温して 2 時間反応して、第二段目樹脂微粒子を固着させた後、室温まで冷却した。続いて、濾過・水洗・乾燥して二段階樹脂微粒子固着トナーを得た。

この樹脂微粒子固着トナーで、二成分系複写機（三田工業製 D C - 2 3 5 5 ）により未定着画像を形成させ、次いで定着機の温度を任意にコントロールできるように改造した、市販の複写機（シャープ社製 J X - 8 2 0 0 ）の定着機を用いて、オイルレス定着性の評価を実施したところ、1 2 0 ~ 1 6 5 ° C の温度範囲で定着していることが確認された。

【 0 0 3 8 】

〔実施例 4〕

凝集トナースラリー (D-1) (固形分濃度 22.3%) 450部

ワックス内包化樹脂微粒子ラテックス (I) 50部

を反応容器に取り、室温で平羽根攪拌機で300回転で攪拌しながら、PHを3.0に調製して、分散液に白濁がなくなるまで反応させた。続いて、反応温度を40℃に昇温して2時間反応を継続し、芯トナーに第一段目樹脂微粒子を固着させた後、室温まで冷却した。

【0039】

<第二段目反応>

続いて、ダイソー社製DAP-SPHD-E (L) エマルジョン、50部を添加して、PHを2.0に調製して、分散液に白濁がなくなるまで反応させた。続いて、反応温度を段階的に40℃迄昇温して2時間反応し、更に反応温度を段階的に60℃迄昇温して2時間反応して、第二段目樹脂微粒子を固着させた後、室温まで冷却した。続いて、濾過・水洗・乾燥して二段階樹脂微粒子固着トナーを得た。

【0040】

この樹脂微粒子固着トナーで、二成分系複写機 (三田工業製 DC-2355) により未定着画像を形成させ、次いで定着機の温度を任意にコントロールできるように改造した、市販の複写機 (シャープ社製 JX-8200) の定着機を用いて、オイルレス定着性の評価を実施したところ、120~165℃の温度範囲で定着していることが確認された。

【0041】

[実施例5]

ワックス内包化樹脂微粒子ラテックス (I) 50部

脱塩水 600部

を反応容器に取り、室温で平羽根攪拌機で300回転で攪拌しながら、

トナー (E) 100部

を徐々に添加して均一分散した。次に、攪拌下PHを3.0に調製して、分散液に白濁がなくなるまで反応させた。続いて、反応温度を40℃に昇温して2時間反応を継続し、芯トナーに第一段目樹脂微粒子を固着させた後、室温まで冷却し

た。

【0042】

<第二段目反応>

続いて、綜研化学製SE-A(O)エマルジョン、39部を添加して、PHを2.0に調製して、分散液に白濁がなくなるまで反応させた。続いて、反応温度を40℃に昇温して2時間反応し、更に反応温度を段階的に60℃迄昇温して2時間反応し、第二段目樹脂微粒子を固着させた後、室温まで冷却した。続いて、濾過・水洗・乾燥して二段階樹脂微粒子固着トナーを得た。

この樹脂微粒子固着トナーで、二成分系複写機（三田工業製 DC-2355）により未定着画像を形成させ、次いで定着機の温度を任意にコントロールできるように改造した、市販の複写機（シャープ社製 JX-8200）の定着機を用いて、オイルレス定着性の評価を実施したところ、120～160℃の温度範囲で定着していることが確認された。

【0043】

〔実施例6〕

ワックス内包化樹脂微粒子ラテックス (J) 50部

脱塩水 600部

を反応容器に取り、室温で平羽根攪拌機で300回転で攪拌しながら、

トナー (F) 100部

を徐々に添加して均一分散した。次に、攪拌下PHを3.0に調製して、分散液に白濁がなくなるまで反応させた。続いて、反応温度を50℃に昇温して2時間反応を継続し、芯トナーに第一段目樹脂微粒子を固着させた後、室温まで冷却した。

【0044】

<第二段目反応>

続いて、綜研化学製ME-5015(N)エマルジョン、20部を添加して、PHを2.0に調製して、分散液に白濁がなくなるまで反応させた。続いて、反応温度を50℃に昇温して2時間反応し、更に反応温度を段階的に65℃迄昇温して2時間反応し、第二段目樹脂微粒子を固着させた後、室温まで冷却した。続

いて、濾過・水洗・乾燥して二段階樹脂微粒子固着トナーを得た。

この樹脂微粒子固着トナーで、二成分系複写機（三田工業製 DC-2355）により未定着画像を形成させ、次いで定着機の温度を任意にコントロールできるように改造した、市販の複写機（シャープ社製 JX-8200）の定着機を用いて、オイルレス定着性の評価を実施したところ、130～175℃の温度範囲で定着していることが確認された。

【0045】

〔比較例 1〕

トナー（A）で、実施例 1 と同様に定着性の評価を実施したところ、100～200℃の温度（200℃以上は実施していない）の範囲でいずれもオフセットしていることが確認された。

【0046】

〔比較例 2〕

トナー（B）で、実施例 2 と同様に定着性の評価を実施したところ、120～200℃の温度（200℃以上は実施していない）の範囲でいずれもオフセットしていることが確認された。

【0047】

〔比較例 3〕

トナー（C）で、実施例 3 と同様に定着性の評価を実施したところ、110～125℃の狭い温度範囲で定着していることが確認されたが、それ以上200℃迄の温度（200℃以上は実施していない）の範囲では、いずれもオフセットしていることが確認された。

【0048】

〔比較例 4〕

トナー（D）で、実施例 4 と同様に定着性の評価を実施したところ、110～125℃の狭い温度範囲で定着していることが確認されたが、それ以上200℃迄の温度（200℃以上は実施していない）の範囲では、いずれもオフセットしていることが確認された。

【0049】

〔比較例 5〕

トナー（E）で、実施例 5 と同様に定着性の評価を実施したところ、115～125℃の狭い温度範囲で定着していることが確認されたが、それ以上200℃迄の温度（200℃以上は実施していない）の範囲では、いずれもオフセットしていることが確認された。

【0050】

〔比較例 6〕

トナー（F）で、実施例 6 と同様に定着性の評価を実施したところ、125～130℃の狭い温度範囲で定着していることが確認されたが、それ以上200℃迄の温度（200℃以上は実施していない）の範囲では、いずれもオフセットしていることが確認された。

実施例及び比較例の結果を表－1 にまとめて示す。

【0051】

【表 1】

表-1 定着性及び耐ブロッキング性

実施例及び 比較例 No	オイルレス定着域 (℃)	保存安定性
実施例 1	115 ~ 155	○
実施例 2	130 ~ 165	◎
実施例 3	120 ~ 165	◎
実施例 4	120 ~ 165	◎
実施例 5	120 ~ 160	○
実施例 6	130 ~ 175	◎
比較例 1	なし	××
比較例 2	なし	△
比較例 3	なし	×
比較例 4	110 ~ 125	×
比較例 5	115 ~ 125	×
比較例 6	125 ~ 130	△

【0052】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、低温定着性で且つ保存安定性（耐ブロッキング性）の良好な、オイルレス定着性を有するトナーを、容易に製造することが出来る。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 オイルレス定着性に優れ、低コストの静電荷像現像用トナーを得る。

【解決手段】 静電荷像現像用トナーにおいて、平均粒子径が $4 \sim 20 \mu\text{m}$ で、好ましくは $T_g 30 \sim 55^\circ\text{C}$ の結着樹脂からなるトナー（芯トナー）の表面に、 T_g が $30 \sim 65^\circ\text{C}$ で、好ましくはワックスを内包化した、平均粒子径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の樹脂微粒子を被覆して固着又は融着させる第一段目の行程と、 T_g が $60 \sim 110^\circ\text{C}$ で、平均粒子径が $0.04 \sim 1 \mu\text{m}$ の樹脂微粒子を被覆して固着又は融着させる第二段目の行程とを含む工程により得られる静電荷像現像用トナー。低温定着性とオイルレス定着性に優れる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005968]

1. 変更年月日	1994年10月20日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
氏 名	三菱化学株式会社